

JAPANESE [JP,2001-313399,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION
TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The photoelectrical inverter characterized by having arranged many crystalline substance semi-conductor particles of the first electric conduction form, having formed the semi-conductor layer of the second electric conduction form on this crystalline substance semi-conductor particle, and forming the semi-conductor layer of said second electric conduction form in a crystalline substance semi-conductor layer in the photoelectrical inverter which made the insulator intervene between the semi-conductor layer of this second electric conduction form, and said substrate on a substrate.

[Claim 2] The photoelectrical inverter according to claim 1 characterized by the thickness of said crystalline substance semi-conductor layer being 50nm – 700nm.

[Claim 3] The photoelectrical inverter according to claim 1 characterized by forming said crystalline substance semi-conductor layer along the front face of said crystalline substance semi-conductor particle.

[Claim 4] The photoelectrical inverter according to claim 1 characterized by preparing a transparency conductive layer on said crystalline substance semi-conductor layer.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the photoelectrical inverter especially using a crystalline substance semi-conductor particle about the photoelectrical inverter used for photovoltaics.

[0002]

[Description of the Prior Art] An appearance of a low cost ** silicon raw material next-generation solar battery is desired strongly. A grain shape advantageous to saving resources or the conventional photoelectrical inverter using a globular form silicon crystal grain child is shown in drawing 2 (for example, refer to the patent No. 2641800 official report). This photoelectrical inverter forms the low melting point metal layer 7 on a substrate 1, the crystalline substance semi-conductor particle 3 of the first electric conduction form is arranged on this low melting point metal layer 7, and the photoelectrical inverter which minds the amorphous semiconductor layer 6 of the second electric conduction form on this crystalline substance semi-conductor particle 3, minds an insulating layer 2 between the above-mentioned low melting-point metal layers 7, and is formed is indicated.

[0003] Moreover, according to JP,61-124179,A, as shown in drawing 3 Form opening 10a in the up aluminium foil 10, and the silicon ball 9 which has n form epidermis section 9b in the opening 10a on the front face of p form nucleus 9a is arranged. n form epidermis section 9b on the background of this silicon ball 9 is removed, an insulating layer 2 is formed in the rear-face side of the up aluminium foil 10, the insulating layer 2 on p form nucleus 9a on the background of the silicon ball 9 is removed, and the photoelectrical inverter which joins the lower aluminium foil 8 and p form nucleus 9a of the silicon ball 9 is indicated.

[0004] Moreover, the approach of forming the polycrystal thin film 13 is indicated by cooling gradually, after according to JP,8-34177,B making the semi-conductor minute crystal grain 13 deposit on a substrate 1, dissolving this semi-conductor minute crystal grain 13 and making it saturated as shown in drawing 4 , and carrying out liquid phase epitaxial growth of the semi-conductor. In addition, for 11, as for refractory metal film, such as Mo, and 14, in drawing 4 , low melting point metal membranes, such as Sn, and 12 are [the TA crystal of the 2nd electric conduction form or an amorphous semiconductor layer and 15] transparency electric conduction film.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in order to use an amorphous semiconductor layer as a semi-conductor layer 6 of the second electric conduction form according to the patent No. 2641800 official report, When the optical absorption of the amorphous semiconductor layer 6 originates in a large thing, must make the thickness thin and forms the semi-conductor layer 6 along the front face of a particle 3, Since the thickness distribution by the location arises and thickness cannot fully cover the thin grain child's 3 whole surface, formation of the pn junction in alignment with the outline of a particle 3 becomes difficult. Even if it is the case where the badness of coat nature is compensated with forming the semi-conductor layer 6 after grinding and exposing a particle 3 and an insulating layer 2 at a flat surface, the washing process which removes a polish process and polish waste increases, and when variation is in the height of a particle 3 in addition, pn junction area does not have dispersion and sufficient property *****. Consequently, there was a problem of becoming high cost and low conversion efficiency.

[0006] Moreover, in a photoelectrical inverter like JP,61-124179,A shown in drawing 3 , opening 10a was formed in that it is necessary to manufacture the silicon ball 9 which has n form epidermis section 9b on p form core 9a and, and aluminium foil 10, and since the silicon ball 9 needed to be pushed in and joined to the opening 10a, homogeneity was required of the spherical diameter of the silicon ball 9, and there was a trouble of becoming high cost.

[0007] Moreover, in order that according to JP,8-34177,B the component of the low melting point metal membrane 11 might mix to the polycrystal thin film 13, a property might fall and there might be no insulator, there was a trouble that between the up electrode 15 and the lower electrodes 12 tends to short-circuit.

[0008] This invention is made in view of the trouble in the above-mentioned conventional technique, and the object is in offering the photoelectrical inverter of the property excellent in low cost.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, the photoelectrical inverter concerning this invention In the photoelectrical inverter which many crystalline substance semi-conductor particles of the first electric conduction form have been arranged [inverter] on a substrate, and the semi-conductor layer of the second electric conduction form was formed [inverter] on this crystalline substance semi-conductor particle, and made the insulator intervene between the semi-conductor layer of this second electric conduction form, and said substrate It is characterized by forming the semi-conductor

layer of said second electric conduction form in a crystalline substance semi-conductor layer. [0010] Moreover, it is desirable for the thickness of said crystalline substance semi-conductor layer to be 50nm - 700nm in the above-mentioned photoelectrical inverter. [0011] Moreover, it is desirable to form said crystalline substance semi-conductor layer along the front face of said crystalline substance semi-conductor particle in the above-mentioned photoelectrical inverter. [0012] Furthermore, it is desirable to prepare a transparency conductive layer on said crystalline substance semi-conductor layer in the above-mentioned photoelectrical inverter. [0013] According to the photoelectrical inverter of this invention, the crystalline substance semi-conductor particle of the first electric conduction form is arranged on a substrate. By having formed the crystalline substance semi-conductor layer of the second electric conduction form on this crystalline substance semi-conductor particle, and having formed the insulator between the crystalline substance semi-conductor layer of this second electric conduction form, and the substrate As compared with the photoelectrical inverter currently indicated by the conventional patent No. 2641800 official report, JP,61-124179,A, JP,8-34177,B, etc., manufacture of low cost is possible, and the outstanding property can be realized. In order for what is necessary to be in other words just to manufacture a particle with a single electric conduction form in a low particle-size precision, manufacture of low cost is possible, the thickness degree of freedom of a semi-conductor layer is large, and since separation of a positive-electrode negative electrode is ensured with an insulator, the outstanding property is realizable. The outstanding property has enough coat nature, does not have the short circuit between this crystalline substance semi-conductor particle and the electric conduction film, and shows that it has high conversion efficiency.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail based on a drawing. For a substrate and 2, as for the crystalline substance semi-conductor particle of the first electric conduction form, and 4, in drawing 1, an insulating layer and 3 are [1 / a crystalline substance semi-conductor layer and 5] transparency electric conduction film.

[0015] A metal, a ceramic, resin, etc. are used as a substrate 1. As for a substrate 1, in order to serve as a lower electrode, when construction material is a metal, the configuration of a substrate 1 has a monolayer or a double layer with other metals that what is necessary is just what has conductivity as a property. In addition, in the case of insulators, such as a ceramic and resin, a substrate 1 needs to form a conductive layer in the front face.

[0016] An insulating layer 2 is formed in order to separate a positive-electrode negative electrode. For example, SiO₂, aluminum 2O₃, PbO, ZnO, etc. are formed using the glass slurry used as arbitrary components. 1 micrometers or more are suitable for the thickness of an insulating layer 2 at 2/3 or less [of the mean particle diameter of the crystalline substance semi-conductor particle 3]. If the thickness of an insulating layer 2 becomes 2/3 or more [of the crystalline substance semi-conductor particle 3], since the formation field of pn junction becomes small and it becomes impossible to collect carriers efficiently, it is not desirable. Moreover, when the thickness of an insulating layer 2 is 1 micrometer or less, since it becomes inadequate insulating between a substrate 1 and the crystalline substance semi-conductor layer 4, and a substrate 1 and the crystalline substance semi-conductor layer 4 contact partly and cause a short circuit, it is not desirable.

[0017] P, As, etc. which present n forms, such as B, aluminum, Ga, etc. to which the crystalline substance semi-conductor particle 3 of the first electric conduction form presents p form to Si and germanium, are a ***** rare ***** thing. Although there are what has a polygon as a configuration of the semi-conductor particle 2, a thing with a curved surface, etc., in case the semi-conductor particle 3 is pushed in from on the insulator layer 2 mentioned later, for example and a substrate 1 is made to contact, in order to push away the insulator layer 2 efficiently, a thing with a curved surface and an especially spherical thing are good. Although homogeneity and an ununiformity are not asked as particle size distribution, in the case of homogeneity, the case of an ununiformity is advantageous, in order the process for arranging particle size is needed and to obtain more cheaply. Moreover, it pushes, in case 10-500 micrometers is good and pushes in less than 10 micrometers, and an insulating layer 2 adheres to a jig, the front face of the semi-conductor particle 3 is polluted, and if 500 micrometers is exceeded, the advantage of the particle size of a particle 3 which will not be different from the amount of the semi-conductor raw material used used with the photoelectrical inverter of the plate of a conventional type, and applies a particle in the sense of economization of a semi-conductor raw material will be lost.

[0018] By the catalyst CVD method, the VHF-CVD method, a plasma-CVD method, etc., the crystalline substance semi-conductor layer 4 of the second electric conduction form carries out minute amount installation, and forms the gaseous phase of the Lynn system compound which presents n form to the gaseous phase of for example, a silane compound, or the gaseous phase of the boron system compound which presents p form. In addition, the crystalline substance semi-conductor layer 4 should just be the quality of a single crystal, polycrystal, or the quality of a microcrystal. As for the crystalline substance semi-conductor layer 4, it is desirable to form along the front face of the semi-conductor particle 3, and to form semi-conductor junction in accordance with the particle shape near the optical incidence front face. By forming junction along the front face of the semi-conductor particle 3, the carriers generated in which location inside the crystalline substance semi-conductor particle 3 can also be collected efficiently. When forming the semi-conductor layer 4 in an irregular configuration, it becomes difficult for thickness to cover all the outcrops of a particle along a too thin grain child front face. Although it will become good [coat nature] if thickness is thickened too much reversely, loss by the optical absorption of the semi-conductor layer 4 becomes large, and conversion efficiency falls. Since optical absorption is small as compared with an

amorphous semiconductor layer, even if the crystalline substance semi-conductor layer 4 thickens thickness, loss does not become large rapidly. 50-700nm is suitable for thickness. In the case of 50nm or less, since coat nature gets worse, the leak which the semi-conductor particle 3 and the transparency electric conduction film 5 contact directly occurs and a property gets worse, it is not desirable. Moreover, in the case of 700nm or more, since it becomes high cost according to that conversion efficiency falls, lowering of a baton, and buildup of a material cost, it is not desirable.

[0019] The transparency electric conduction film 5 forms tin oxide and ITO by the sputtering method, a plasma-CVD method, etc. In addition, if absorption of sunlight is large, since conversion efficiency will fall, it is desirable that absorption of sunlight is small. Moreover, 10-300nm is more desirable as thickness of the transparency electric conduction film. In thickness 10nm or less, it is not desirable in order for resistance to become large and for conversion efficiency to fall. In thickness 300nm or more, since optical absorption becomes large and it becomes high cost according to that conversion efficiency falls, and lowering of a baton and buildup of a material cost, it is not desirable.

[0020] Furthermore, a protective coat may be prepared on the transparency electric conduction film 5. As a protective coat, silicon nitride, titanium oxide, etc. are formed by the sputtering method, a plasma-CVD method, etc. It is also possible to give roles, such as an improvement of the multiple echo effectiveness, the acid-resisting effectiveness, and weatherability.

[0021] Moreover, it is desirable to form the first electric conduction type section of high concentration in the outline part of the semi-conductor particle 3 which adjoins the boundary of a substrate 1 and the semi-conductor particle 2. Thus, by forming the high-concentration first electric conduction type section, the carrier formed by the semi-conductor particle 3 can be separated efficiently, and conversion efficiency can be raised. There is an approach which the electric conduction film 6 formed on some elements of a substrate 1 or a substrate 1 makes the outline of the semi-conductor particle 3 diffuse by contacting a substrate 1 and the semi-conductor particle 3, and heating them as an approach of forming the high-concentration first electric conduction type section.

[0022]

[Example] Next, the example of the photoelectrical inverter of this invention is explained.

[0023] [Example 1] An insulating layer 2 is first formed on a substrate 1. Aluminum was used for the substrate 1. The insulating layer 2 was formed in the thickness of 80 micrometers using the glass paste. Next, the polycrystal p form silicon particle 3 with an average diameter of 200 micrometers has been densely arranged one layer on it. Next, it heated more than the softening temperature of an insulating layer 2, the silicon particle 3 was sunk in the insulating layer 2, and the substrate 1 was made to contact. Next, n form crystal silicon layer 4 was formed on the silicon particle 3 and the insulating layer 2. The result of having changed the thickness of n form crystal silicon layer 4, and having investigated the property is shown in a table 1. The transparency electric conduction film 5 which consists of tin oxide on it was formed in the thickness of 500nm. The protective coat which consists of silicon nitride on it was formed in the thickness of 500nm.

[0024] Moreover, the sample which formed n form amorphous silicon layer instead of n form crystal silicon layer 4 was produced as an example of a comparison. This also compared with a table 1 collectively the result of having changed the thickness of n form amorphous silicon layer similarly, and having investigated the property.

[0025] The frequency of leak by a crystal silicon particle and the transparency electric conduction film contacting directly estimated coat nature. If the coat nature of n form silicon is enough, a crystal silicon particle and the transparency electric conduction film will not contact directly. Ten sets of samples were produced, ** and two to 1 leak were made as 0, and, specifically, those without leak were made [total leak] into 0 for x and nine to 3 leak. Conversion efficiency measured what is not being leaked and asked for it by the average.

[0026]

[A table 1]

試料No.	構造	膜厚 (nm)	変換効率 (%)	被覆性
1	※ 結晶	10	—	×
2	※ 結晶	30	9.5	△
3	結晶	50	8.3	○
4	結晶	100	8.1	◎
5	結晶	500	7.5	◎
6	結晶	700	7.2	◎
7	※ 結晶	1000	5.0	◎
8	※ 非晶質	10	—	×
9	※ 非晶質	30	6.8	△
10	※ 非晶質	50	4.4	○
11	※ 非晶質	100	1.9	◎
12	※ 非晶質	500	6	◎
13	※ 非晶質	700	3	◎
14	※ 非晶質	1000	0.2	◎

※の試作Noは本発明の範囲外である。

[0027] When a crystal silicon layer is used so that the above-mentioned result may show, conversion efficiency and coat nature can be reconciled as compared with the case where an amorphous silicon layer is used. The conversion efficiency of more than 0 is required for coat nature practically 6% or more. When an amorphous silicon layer is used, in [in which coat nature becomes good] 50nm or more, each conversion efficiency is 5% or less, and is not practical. Since the rate of optical absorption is large as compared with a crystal silicon layer, if an amorphous silicon layer thickens thickness in this, it will be considered to be the cause that permeability becomes small. On the other hand, when a crystal silicon layer is used, coat nature and conversion efficiency can be compatible. Furthermore, since it compares that it is amorphous and has the stable crystal structure, it is expectable that it is dominance also in respect of a life or dependability. 50nm – 700nm is suitable for thickness. When a crystal silicon layer is less than 50nm, coat nature is not enough, and since conversion efficiency gets worse when exceeding 700nm, it is not desirable.

[Example 2] Next, the difference arising from the configuration of pn junction is evaluated. The sample from which the configuration of pn junction differs as an example of a comparison of sample No.1-7 was produced. The example of a comparison was produced as follows. An insulating layer 2 is formed on a substrate 1. Aluminum was used for the substrate 1. The insulating layer 2 was formed in the thickness of 200 micrometers using the glass paste. Next, the polycrystal p form silicon particle 3 with a mean particle diameter of 200 micrometers has been densely arranged one layer on it. Next, it heated more than the softening temperature of an insulating layer 2, the silicon particle 3 was sunk in the insulating layer 2, and the substrate 1 was made to contact. Next, it ground so that the silicon particle 3 and an insulating layer 2 might be exposed to a flat surface. Next, n form crystal silicon layer 4 was formed on the silicon particle 3 and the insulating layer 2. The result which the thickness of n form crystal silicon layer 4 was changed, and was evaluated is shown in a table 3. The transparency electric conduction film 5 which consists of tin oxide on it was formed in the thickness of 500nm. The protective coat which consists of silicon nitride on it was formed in the thickness of 500nm.

[0028]

[A table 2]

試料No.	p n接合	膜厚 (nm)	変換効率 (%)	被覆性
1	※ 粒子表面	10	—	×
2	※ 粒子表面	30	9.5	△
3	粒子表面	50	8.3	○
4	粒子表面	100	8.1	◎
5	粒子表面	500	7.5	◎
6	粒子表面	700	7.2	◎
7	※ 粒子表面	1000	5.0	◎
19	※ 平面	10	4.6	○
20	※ 平面	30	4.4	◎
21	※ 平面	50	4.1	◎
22	※ 平面	100	3.7	◎
23	※ 平面	500	3.3	◎
24	※ 平面	700	3.0	◎
25	※ 平面	1000	2.7	◎

※の試作Noは本発明の範囲外である。

[0029] When pn junction is formed at a flat surface from the above-mentioned result, although coat nature shows a good result, its conversion efficiency is low and is not practical. On the other hand, when pn junction is formed along a particle front face, the property in which coat nature and conversion efficiency were excellent in the range whose n form silicon layer is 50-700nm can be acquired.

[0030]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to the photoelectrical inverter of this invention, many crystalline substance semi-conductor particles of the first electric conduction form are arranged on a substrate. In the photoelectrical inverter which the semi-conductor layer of the second electric conduction form was formed [inverter] on this crystalline substance semi-conductor particle, and made the insulator intervene between the semi-conductor layer of this second electric conduction form, and the above-mentioned substrate since the semi-conductor layer of the above-mentioned second electric conduction form was formed in the crystalline substance semi-conductor layer, it can come out that coat nature and conversion efficiency make it compatible, and a high property can be acquired. Moreover, it is not necessary to require high homogeneity of forming n form epidermis section on p form core, or particle size, and a cheap photoelectrical inverter can be offered.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view showing the photoelectrical inverter of this invention example.

[Drawing 2] It is the sectional view showing the conventional photoelectrical inverter.

[Drawing 3] It is the sectional view showing other conventional photoelectrical inverters.

[Drawing 4] It is the sectional view showing the photoelectrical inverter of conventional others.

[Description of Notations]

- 1 Substrate
- 2 Insulating layer
- 3 Crystalline substance semi-conductor particle
- 4 Crystalline substance semi-conductor layer
- 5 Transparent electric conduction film
- 6 Amorphous semiconductor layer
- 7 Low melting point metal layer
- 8 Lower aluminium foil
- 9 Silicon ball which has n form epidermis section on p form
- 10 ... Up aluminium foil
- 11 ... Low melting point metal membrane
- 12 ... Refractory metal film
- 13 ... Liquid-phase-epitaxial polycrystal layer of the first electric conduction form
- 14 ... The polycrystal or the amorphous layer of the second electric conduction form

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-313399

(P2001-313399A)

(43)公開日 平成13年11月9日 (2001.11.9)

(51)Int.Cl.¹

H 0 1 L 31/04

識別記号

F I

マーク²(参考)

H 0 1 L 31/04

A 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-130855(P2000-130855)

(22)出願日 平成12年4月28日 (2000.4.28)

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(72)発明者 菅原 信

滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6

京セラ株式会社滋賀工場内

(72)発明者 京田 康

滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6

京セラ株式会社滋賀工場内

(72)発明者 有宗 久雄

滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6

京セラ株式会社滋賀工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光電変換装置

(57)【要約】

【課題】 従来の結晶質半導体粒子を用いた光電変換装置は高コスト且つ低変換効率であった。

【解決手段】 基板上に第一導電形の結晶質半導体粒子を多数配置し、この結晶質半導体粒子上に第二導電形の半導体層を形成し、この第二導電形の半導体層と上記基板との間に絶縁体を介在させた光電変換装置において、上記第二導電形の半導体層を結晶質半導体層で形成した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に第一導電形の結晶質半導体粒子を多数配置し、この結晶質半導体粒子上に第二導電形の半導体層を形成し、この第二導電形の半導体層と前記基板との間に絶縁体を介在させた光電変換装置において、前記第二導電形の半導体層を結晶質半導体層で形成したことを特徴とする光電変換装置。

【請求項2】 前記結晶質半導体層の膜厚が50nm～700nmであることを特徴とする請求項1に記載の光電変換装置。

【請求項3】 前記結晶質半導体層が前記結晶質半導体粒子の表面に沿って形成されることを特徴とする請求項1に記載の光電変換装置。

【請求項4】 前記結晶質半導体層上に透明導電層を設けたことを特徴とする請求項1に記載の光電変換装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は太陽光発電に使用される光電変換装置に関し、特に結晶質半導体粒子を用いた光電変換装置に関する。

【0002】

【従来の技術】省シリコン原料の低成本な次世代太陽電池の出現が強く望まれている。省資源に有利な粒形もしくは球形のシリコン結晶粒子を用いる従来の光電変換装置を図2に示す（例えば特許第2641800号公報参照）。この光電変換装置は、基板1上に低融点金属層7を形成し、この低融点金属層7上に第一導電形の結晶質半導体粒子3を配設し、この結晶質半導体粒子3上に第二導電形の非晶質半導体層6を上記低融点金属層7との間に絶縁層2を介して形成する光電変換装置が開示されている。

【0003】また、特開昭61-124179号公報によれば、図3に示すように、上部アルミニウム箔10に開口10aを形成し、その開口10aにp形核9aの表面にn形表皮部9bを持つシリコン球9を配設し、このシリコン球9の裏側のn形表皮部9bを除去し、上部アルミニウム箔10の裏面側に絶縁層2を形成し、シリコン球9の裏側のp形核9a上の絶縁層2を除去し、下部アルミニウム箔8とシリコン球9のp形核9aとを接合する光電変換装置が開示されている。

【0004】また、特公平8-34177号公報によれば、図4に示すように、基板1上に半導体微小結晶粒13を堆積させ、この半導体微小結晶粒13を融解させて飽和させた上で徐々に冷却して半導体を液相エビタキシャル成長させることによって多結晶薄膜13を形成する方法が開示されている。なお、図4において11はSnなどの低融点金属膜、12はMoなどの高融点金属膜、14は第2導電形のタ結晶あるいは非晶質半導体層、15は透明導電膜である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特許第2641800号公報によれば、第二導電形の半導体層6として非晶質半導体層を用いるため、非晶質半導体層6の光吸收が大きいことに起因して、その膜厚を薄くしなければならず、半導体層6を粒子3の表面に沿って形成するとき、位置による膜厚分布が生じ、膜厚が薄いと粒子3の全面を十分に覆うことができないため、粒子3の外郭に沿ったpn接合の形成が難しくなる。粒子3と絶縁層2を平面に研磨して露出させた後に半導体層6を形成することで被覆性の悪さを補う場合であっても、研磨工程や研磨屑を取り除く洗浄工程が増え、加えて粒子3の高さにバラツキがあるとき、pn接合面積がばらつき、十分な特性得られない。その結果、高コスト、低変換効率になるという問題があった。

【0006】また、図3に示す特開昭61-124179号公報のような光電変換装置においては、p形中心核9aの上にn形表皮部9bをもつシリコン球9を製造する必要があること、およびアルミニウム箔10に開口10aを形成し、その開口10aにシリコン球9を押し込んで接合させる必要があることから、シリコン球9の球径に均一性が要求され、高コストになるという問題点があった。

【0007】また、特公平8-34177号公報によれば、低融点金属膜11の成分が多結晶薄膜13へ混入して特性が落ち、絶縁体が無いために、上部電極15と下部電極12との間がショートしやすいという問題点があった。

【0008】本発明は上記従来技術における問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は低成本で優れた特性の光電変換装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためには、本発明に係る光電変換装置は、基板上に第一導電形の結晶質半導体粒子を多数配置し、この結晶質半導体粒子上に第二導電形の半導体層を形成し、この第二導電形の半導体層と前記基板との間に絶縁体を介在させた光電変換装置において、前記第二導電形の半導体層を結晶質半導体層で形成したことを特徴とする。

【0010】また、上記光電変換装置では、前記結晶質半導体層の膜厚が50nm～700nmであることが望ましい。

【0011】また、上記光電変換装置では、前記結晶質半導体層が前記結晶質半導体粒子の表面に沿って形成されることが望ましい。

【0012】さらに、上記光電変換装置では、前記結晶質半導体層上に透明導電層を設けることが望ましい。

【0013】本発明の光電変換装置によれば、基板上に第一導電形の結晶質半導体粒子を配置し、この結晶質半導体粒子上に第二導電形の結晶質半導体層を形成し、この第二導電形の結晶質半導体層と基板との間に絶縁体を

形成したことにより、従来の特許第2641800号公報、特開昭61-124179号公報、特公平8-34177号公報などで開示されている光電変換装置と比較して低コストの製造が可能であり、かつ優れた特性を実現できる。言い換えると、単一導電形を持つ粒子を低い粒径精度で製造すればよいため、低コストの製造が可能で、半導体層の膜厚自由度が大きく、絶縁体で正極負極の分離が確実にされるため、優れた特性を実現できる。優れた特性とは、被覆性が十分で、この結晶質半導体粒子と導電膜との間のショートがなく、高い変換効率を有することを示す。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、図面に基づいて本発明を詳細に説明する。図1において、1は基板、2は絶縁層、3は第一導電形の結晶質半導体粒子、4は結晶質半導体層、5は透明導電膜である。

【0015】基板1としては、金属、セラミック、樹脂等が用いられる。基板1は下部電極を兼ねるために、特性として導電性を持つものであればよく、材質が金属の場合は基板1の構成は単層または他の金属との複層がある。なお、基板1がセラミックや樹脂などの絶縁体の場合には、その表面に導電層を形成する必要がある。

【0016】絶縁層2は、正極負極の分離を行うために設ける。例えば SiO_2 、 Al_2O_3 、 PbO 、 ZnO 等を任意な成分とするガラススラリーを用いて形成する。絶縁層2の膜厚は結晶質半導体粒子3の平均粒径の2/3以下で $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好適である。絶縁層2の膜厚が結晶質半導体粒子3の2/3以上になると、pn接合の形成領域が小さくなり、キャリアを効率よく集めることができなくなるために好ましくない。また、絶縁層2の膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のとき、基板1と結晶質半導体層4との間の絶縁が不十分となり、基板1と結晶質半導体層4とが一部で接触し、ショートの原因となるために好ましくない。

【0017】第一導電形の結晶質半導体粒子3は、 Si 、 Ge にp形を呈する B 、 Al 、 Ga 等、またはn形を呈する P 、 As 等が微量含まれているものである。半導体粒子2の形状としては多角形を持つもの、曲面を持つもの等があるが、例えば後述する絶縁層2上から半導体粒子3を押し込んで基板1に接触させる際に、絶縁層2を効率よく押しのけるために、曲面を持つもの、特に球状であるものがよい。粒径分布としては均一、不均一を問わないが、均一の場合は粒径を揃えるための工程が必要になり、より安価に得るために、不均一の場合が有利である。また、粒子3の粒径は $10\text{ }\sim\text{ }500\text{ }\mu\text{m}$ がよく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満では押しつける際に押しつけ治具に絶縁層2が付着して半導体粒子3の表面が汚染され、 $500\text{ }\mu\text{m}$ を越えると従来型の平面板の光電変換装置で使用される半導体原料の使用量と変わらなくなり、半導体原料の節約の意味で粒子を適用する利点がなくな

10

20

30

30

40

50

る。

【0018】第二導電形の結晶質半導体層4は、触媒CVD法、VHF-CVD法、プラズマCVD法等で例えばシラン化合物の気相にn形を呈するリン系化合物の気相、またはp形を呈するホウ素系化合物の気相を微量導入して形成する。なお、結晶質半導体層4は、単結晶質、多結晶質または微結晶質であればよい。結晶質半導体層4は半導体粒子3の表面に沿って形成し、半導体接合を光入射表面近傍かつ粒子形状に沿って形成することが望ましい。半導体粒子3の表面に沿って接合を形成することで、結晶質半導体粒子3の内部のどの位置で生成したキャリアも効率よく集めることができる。半導体層4を凹凸のある形状に成膜するとき、膜厚が薄すぎると粒子表面に沿って粒子の露出部をすべて覆うことが難しくなる。反対に膜厚を厚くしすぎると被覆性は良好となるが、半導体層4の光吸収による損失が大きくなり、変換効率が低下する。結晶質半導体層4は非晶質半導体層と比較して光吸収が小さいため、膜厚を厚くしても急激に損失が大きくなることはない。膜厚は $50\text{ }\sim\text{ }700\text{ nm}$ が好適である。 50 nm 以下の場合、被覆性が悪化し、半導体粒子3と透明導電膜5が直接接觸するリークが発生して特性が悪化するため好ましくない。また、 700 nm 以上の場合、変換効率が低下すること、タクトの低下、材料費の増大によって高コストとなるために好ましくない。

【0019】透明導電膜5は、例えば酸化錫やITOをスパッタリング法、プラズマCVD法等で成膜する。なお、太陽光の吸収が大きいと、変換効率が低下するため、太陽光の吸収が小さいことが好ましい。また、透明導電膜の膜厚として $10\text{ }\sim\text{ }300\text{ nm}$ がより好ましい。 10 nm 以下の膜厚では抵抗が大きくなり、変換効率が低下するために好ましくない。 300 nm 以上の膜厚では光吸収が大きくなり、変換効率が低下することと、タクトの低下、材料費の増大によって高コストとなるために好ましくない。

【0020】さらに透明導電膜5の上に保護膜を設けてもよい。保護膜としては、窒化珪素、酸化チタン等をスパッタリング法やプラズマCVD法等で形成する。多重反射効果、反射防止効果、耐候性の改善などの役割を持たせることも可能である。

【0021】また、基板1と半導体粒子2の境界に隣接する半導体粒子3の外郭部分に、高い濃度の第一導電形部を形成することが望ましい。このように、高濃度の第一導電形部を形成することにより、半導体粒子3で形成されたキャリアを効率よく分離し、変換効率を向上させることができる。高濃度の第一導電形部を形成する方法としては、基板1と半導体粒子3を接觸させて加熱することにより、基板1の元素の一部または基板1上に形成した導電膜6が半導体粒子3の外郭に拡散させる方法などがある。

【0022】

【実施例】次に、本発明の光電変換装置の実施例を説明する。

【0023】【実施例1】まず、基板1上に絶縁層2を形成する。基板1にはアルミニウムを用いた。絶縁層2はガラスベーストを用いて80μmの厚みに形成した。次に、その上に平均直径200μmの多結晶p形シリコン粒子3を密に1層配置した。次に、絶縁層2の軟化点以上に加熱し、シリコン粒子3を絶縁層2に沈み込ませ、基板1と接触させた。次に、シリコン粒子3と絶縁層2の上にn形結晶シリコン層4を形成した。n形結晶シリコン層4の膜厚を変化させて特性を調べた結果を表1に示す。その上に酸化錫からなる透明導電膜5を500nmの厚みに形成した。その上に窒化珪素からなる保護膜を500nmの厚みに形成した。

*

*【0024】また、比較例として、n形結晶シリコン層4の代わりにn形非晶質シリコン層を形成したサンプルを作製した。これも同様にn形非晶質シリコン層の膜厚を変化させて特性を調べた結果を表1にまとめて比較した。

【0025】被覆性は結晶シリコン粒子と透明導電膜が直接接觸することによるリークの頻度により評価した。n形シリコンの被覆性が十分であれば、結晶シリコン粒子と透明導電膜が直接接觸することはない。具体的には、サンプルを10セット作製し、全数リークを×、9～3リークを△、2～1リークを○、リークなしを◎とした。変換効率はリークしていないものを測定し、その平均で求めた。

【0026】

【表1】

試料No.	構造	膜厚(nm)	変換効率(%)	被覆性
1	結晶	10	—	×
2	結晶	30	9.5	△
3	結晶	50	8.3	○
4	結晶	100	8.1	◎
5	結晶	500	7.5	◎
6	結晶	700	7.2	◎
7	結晶	1000	6.0	◎
8	非晶質	10	—	×
9	非晶質	30	6.8	△
10	非晶質	50	4.4	○
11	非晶質	100	1.9	◎
12	非晶質	500	6	◎
13	非晶質	700	3	◎
14	非晶質	1000	0.2	◎

※の試作No.は本発明の範囲外である。

【0027】上記結果から分かるように、結晶シリコン層を用いた場合、非晶質シリコン層を用いた場合と比較して変換効率と被覆性を両立させることができる。変換効率は6%以上、被覆性は○以上が実用上必要である。非晶質シリコン層を用いた場合、被覆性が良好となる50nm以上の範囲で変換効率がいずれも5%以下であり、実用的でない。これは、非晶質シリコン層は結晶シリコン層と比較して光吸収率が大きいため、膜厚を厚くすると透過率が小さくなることが原因と考えられる。一方、結晶シリコン層を用いた場合、被覆性と変換効率が両立可能である。更に、非晶質と比較して安定な結晶構造を有するため、寿命や信頼性の面でも優位であることが期待できる。膜厚は50nm～700nmが好適である。結晶シリコン層が50nm未満のときは被覆性が十分ではなく、700nmを超えるときは変換効率が悪化するために好ましくない。

【実施例2】次に、pn接合の形状による違いを評価す

る。試料No.1～7との比較例としてpn接合の形状が異なるサンプルを作製した。比較例は以下の通り作製した。基板1上に絶縁層2を形成する。基板1にはアルミニウムを用いた。絶縁層2はガラスベーストを用いて200μmの厚みに形成した。次に、その上に平均粒径200μmの多結晶p形シリコン粒子3を密に1層配置した。次に、絶縁層2の軟化点以上に加熱し、シリコン粒子3を絶縁層2に沈み込ませて基板1に接触させた。次に、シリコン粒子3と絶縁層2が平面に露出するよう研磨した。次に、シリコン粒子3と絶縁層2の上にn形結晶シリコン層4を形成した。n形結晶シリコン層4の膜厚を変化させて評価した結果を表3に示す。その上に酸化錫からなる透明導電膜5を500nmの厚みに形成した。その上に窒化珪素からなる保護膜を500nmの厚みに形成した。

【0028】

【表2】

試料 No.	p n 接合	膜厚 (nm)	変換効率 (%)	被覆性
1	※	粒子表面	10	—
2	※	粒子表面	30	9.5
3		粒子表面	50	8.3
4		粒子表面	100	8.1
5		粒子表面	500	7.5
6		粒子表面	700	7.2
7	※	粒子表面	1000	5.0
19	※	平面	10	4.6
20	※	平面	30	4.4
21	※	平面	50	4.1
22	※	平面	100	3.7
23	※	平面	500	3.3
24	※	平面	700	3.0
25	※	平面	1000	2.7

※の試作 No. は本発明の範囲外である。

【0029】上記結果から p n 接合が平面で形成される場合、被覆性は良好な結果を示すが、変換効率が低く、実用的でない。一方、p n 接合が粒子表面に沿って形成される場合、n 形シリコン層が 50 ~ 700 nm の範囲で、被覆性、変換効率ともに優れた特性を得ることがで

きる。

【0030】

【発明の効果】以上のように、本発明の光電変換装置によれば、基板上に第一導電形の結晶質半導体粒子を多数配置し、この結晶質半導体粒子上に第二導電形の半導体層を形成し、この第二導電形の半導体層と上記基板との間に絶縁体を介在させた光電変換装置において、上記第二導電形の半導体層を結晶質半導体層で形成したことから、被覆性と変換効率が両立させることができ、高い特性を得ることができる。また、p 形中心核の上に n 形表皮部を形成することや粒径に高い均一性を要求する必要がなく、安価な光電変換装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例の光電変換装置を示す断面図である。

* 【図2】従来の光電変換装置を示す断面図である。

【図3】従来の他の光電変換装置を示す断面図である。

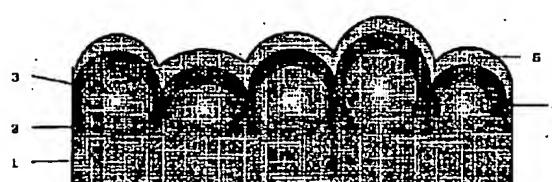
【図4】従来のその他の光電変換装置を示す断面図である。

【符号の説明】

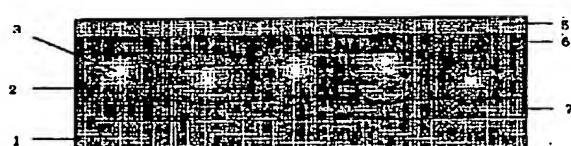
- 1 ……基板
- 2 ……絶縁層
- 3 ……結晶質半導体粒子
- 4 ……結晶質半導体層
- 5 ……透明導電膜
- 6 ……非晶質半導体層
- 7 ……低融点金属層
- 8 ……下部アルミニウム箔
- 9 ……p 形の上に n 形表皮部を持つシリコン球
- 10 ……上部アルミニウム箔
- 11 ……低融点金属膜
- 12 ……高融点金属膜
- 13 ……第一導電形の液相エビタキシャル多結晶層
- 14 ……第二導電形の多結晶あるいは非晶質層

*

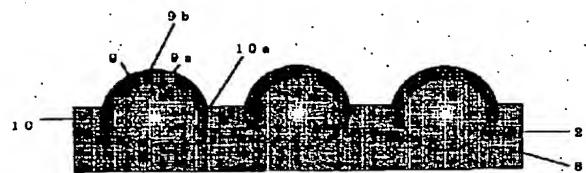
【図1】



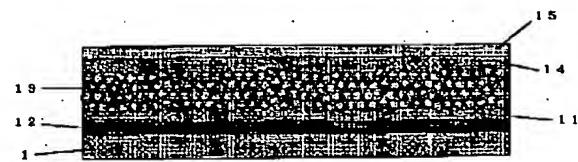
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5F051 AA03 AA16 BA14 CB12 CB29
DA03 DA20 EA18 FA04 GA02
GA03